

Dosen Pembimbing: Prof. Dr. Ir. Sulistijono, DEA

Pengaruh Penambahan Ekstrak Ampas Anggur (*Vitis vinifera*) dan Daun Kumis Kucing (*Orthosiphon stamineus*) sebagai Green Corrosion Inhibitor pada Baja API 5L Grade B di Lingkungan NaCl 3,5%

22 Januari 2015

Sheby Sara Sandy
27 11 100 107

Teknik Material dan Metalurgi
ITS Surabaya



Outline



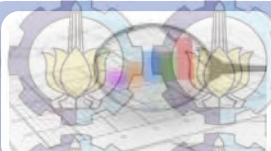
Pendahuluan



Tinjauan Pustaka



Metode Penelitian



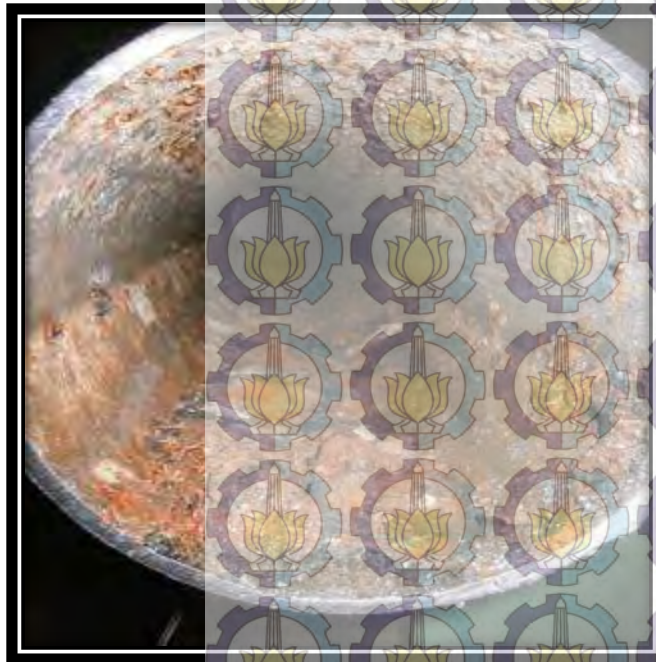
Hasil dan Pembahasan



Kesimpulan dan Saran

Pendahuluan

Latar Belakang



Perumusan Masalah

1

- Bagaimana pengaruh penambahan ekstrak ampas anggur (*Vitis vinifera*) dengan variasi konsentrasi 0, 100, 200, 300, 400, dan 500 mg/L terhadap efisiensi inhibitor pada baja API 5L Grade B di Lingkungan NaCl 3,5%.

2

- Bagaimana pengaruh penambahan ekstrak daun kumis kucing (*Orthosiphon stamineus*) dengan variasi konsentrasi 0, 1000, 2000, 3000, 4000, dan 5000 mg/L terhadap efisiensi inhibitor pada baja API 5L Grade B di Lingkungan NaCl 3,5%.

3

- Bagaimana mekanisme inhibisi dari ekstrak ampas anggur (*Vitis vinifera*) dan daun kumis kucing (*Orthosiphon stamineus*) yang diaplikasikan sebagai inhibitor korosi baja karbon API 5L Grade B di Lingkungan NaCl 3,5%..

Batasan Masalah

1

Komposisi kimia, dimensi dan kehalusan permukaan tiap spesimen baja karbon API 5L Grade B dianggap homogen.

2

Perubahan terhadap temperatur, volume larutan, dan pH larutan sepanjang penelitian dianggap tidak mengalami perubahan.

3

Kecepatan fluida diabaikan.

Tujuan Penelitian

Menganalisa pengaruh penambahan ekstrak ampas anggur (*Vitis vinifera*) dengan variasi konsentrasi 0, 100, 200, 300, 400, dan 500 mg/L terhadap efisiensi inhibitor pada baja API 5L Grade B di Lingkungan NaCl 3,5%.

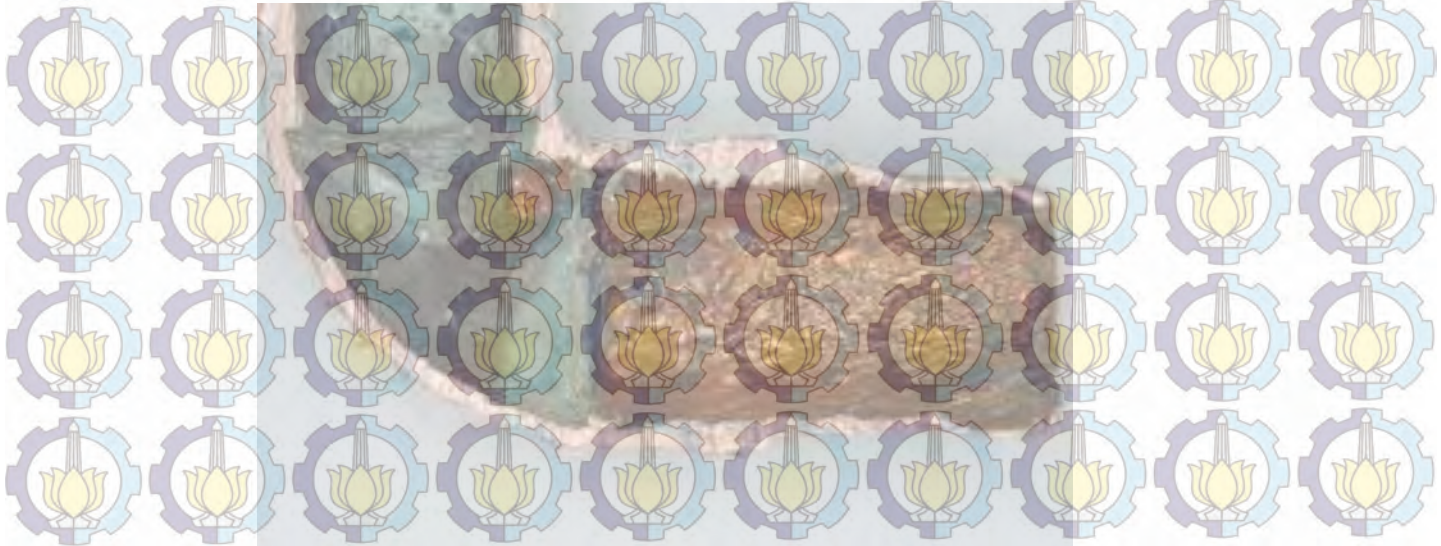
Menganalisa pengaruh penambahan ekstrak daun kumis kucing (*Orthosiphon stamineus*) dengan variasi konsentrasi 0, 1000, 2000, 3000, 4000, dan 5000 mg/L terhadap efisiensi inhibitor pada baja API 5L Grade B di Lingkungan NaCl 3,5%.

Menganalisa mekanisme inhibisi dari ekstrak ampas anggur (*Vitis vinifera*) dan daun kumis kucing (*Orthosiphon stamineus*) yang diaplikasikan pada baja karbon API 5L Grade B.

Tinjauan Pustaka

Korosi

Korosi adalah suatu proses degradasi material dan penurunan kualitas akibat pengaruh reaksi dengan lingkungannya. (Jones, 1992)



Gambar 1. Korosi dalam Pipa

Metode Pengendalian Korosi

1. Pemilihan material, berdasarkan ketahanan korosinya pada lingkungan kerja.
2. Pelapisan, yaitu membatasi permukaan dengan lingkungannya.
3. Proteksi katodik, meliputi aplikasi pemberian arus searah (DC) dari sumber eksternal untuk melindungi logam dari serangan korosi.
4. Inhibitor, suatu zat kimia yang dapat mengubah lingkungan kerja dan ditambahkan dalam jumlah sedikit.

Green Inhibitor

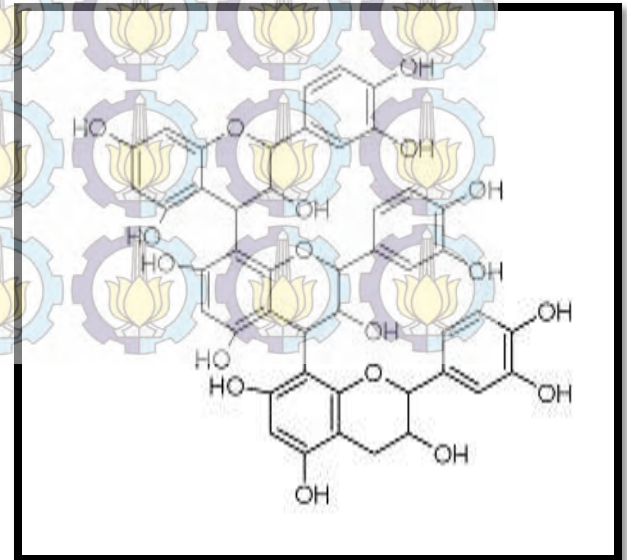
- Saat ini pengembangan terhadap green inhibitor sangat diperlukan. Inhibitor ini sangat menguntungkan dunia industri dikarenakan harganya relatif murah dan biodegradable.
- Efektifitas inhibitor ini sangat bergantung pada komposisi kimia, struktur molekul, dan afinitasnya terhadap permukaan logam. Inhibitor organik akan teradsorpsi sesuai dengan muatan ion-ion inhibitor dan muatan permukaan.

Komposisi Kimia Buah Anggur



- ✓ Kaya akan bioflavonoid terlarut dalam air (90%) yang disebut dengan *Proanthocyanidins* dan termasuk ke dalam *family flavonoid*.
- ✓ *Proanthocyanidins* memiliki aktivitas antioksidan yang kuat. Aktivitas anti-oksidatifnya dua puluh kali lebih kuat dari Vitamin C dan Vitamin E.

Struktur Proanthocyanidin pada Ekstrak Kulit *Vitis vinifera*



Komposisi Kimia Daun Kumis Kucing



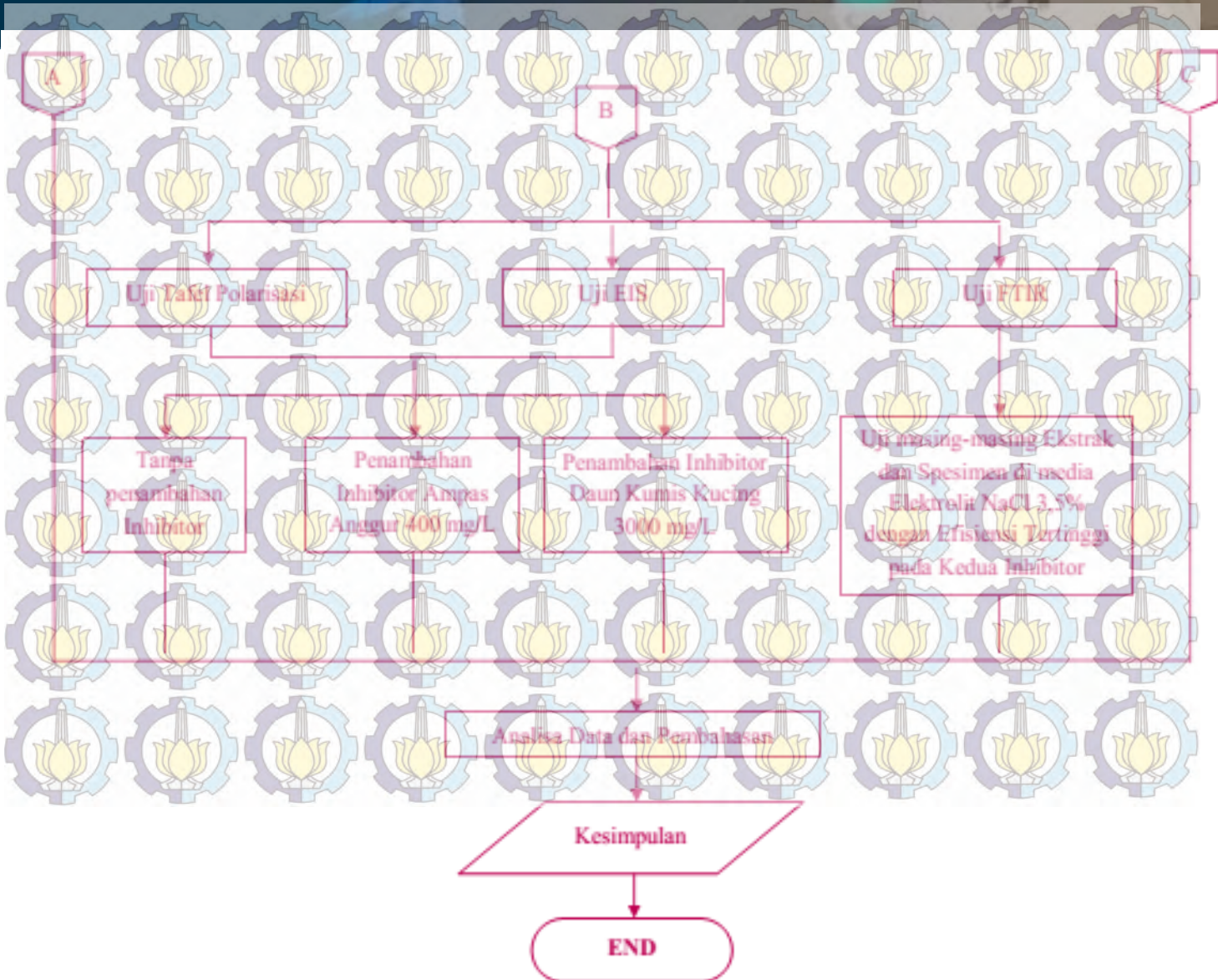
- ✓ Kandungan kimia *orthosipon spicatus* mengandung alkaloid, saponin, flavonoida, dan polifenol (Hutapea, 1993).

Metodologi Penelitian

Flow Chart Diagram



Flow Chart Diagram



Bahan Penelitian

Material

- Baja API 5L Grade B

Larutan Elektrolit

- 3,5% NaCl

Inhibitor

- Ekstrak Ampas Anggur
- Ekstrak Daun Kumis Kucing

Preparasi Larutan 3,5% NaCl

Padatan NaCl

NaCl Ditimbang
sebanyak 35,24
gram

Dimasukkan ke
dalam labu ukur
1000 ml dan
diencerkan
dengan aquades
sampai tanda
batas 1000 ml

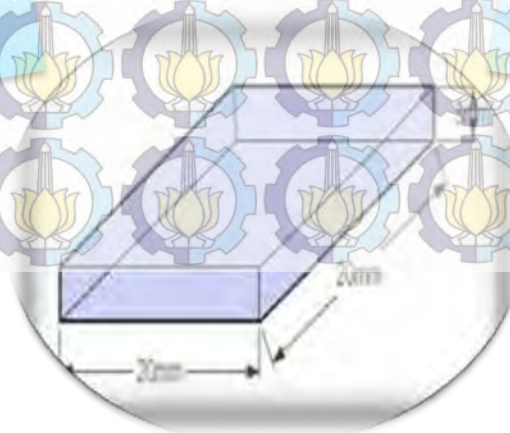
Larutan 3,5 %
NaCl

Preparasi Spesimen *Weight Loss*

Spesimen dibor
dengan diameter
mata bor 3 mm

Memotong
spesimen dengan
dimensi 20x20x3
mm

Menghaluskan
permukaan
dengan kertas
gosok hingga
rata dan bersih
pada semua
sisinya

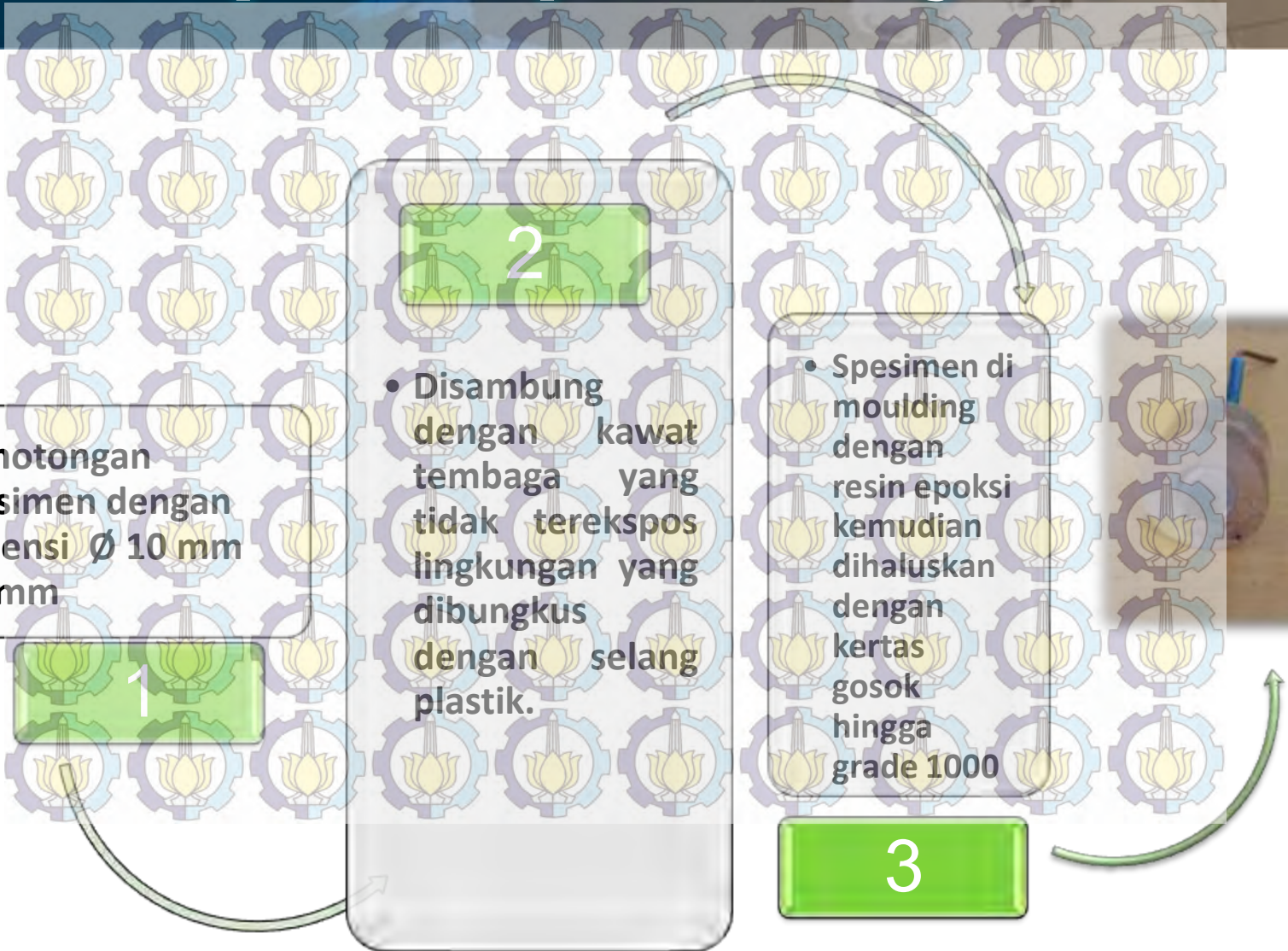


Preparasi Spesimen Uji EIS

- Pemotongan spesimen dengan dimensi $\varnothing 10$ mm x 3 mm

- Disambung dengan kawat tembaga yang tidak terekspos lingkungan yang dibungkus dengan selang plastik.

- Spesimen di moulding dengan resin epoksi kemudian dihaluskan dengan kertas gosok hingga grade 1000



Preparasi Inhibitor

Daun kumis kucing dan ampas anggur dikeringkan

Ekstrak dengan metode refluks selama 90 menit dengan pelarut etanol pada temperature 60°C

Hasil penyaringan diuapkan dengan cara dipanaskan selama 10 jam untuk mendapatkan ekstrak daun kumis kucing dan ampas anggur

Haluskan daun kumis kucing dan ampas anggur yang telah kering

Hasil ekstrak di saring sehingga di dapatkan larutan ekstrak

Pengujian Spektrometer

Pengujian ini bertujuan untuk mengetahui komposisi kimia baja API 5L grade B.

Pengujian Uv-Vis

Pengujian ini bertujuan untuk mengetahui komposisi kimia baja API 5L grade B.

Pengujian FTIR

Pengujian FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsional pada ekstrak ampas anggur maupun daun kumis kucing dan untuk mengetahui apakah kedua inhibitor tersebut dapat teradsorpsi pada permukaan logam untuk memberikan perlindungan terhadap korosi.

Pengujian Weight loss

- ◆ Mengetahui besaran laju korosi (mpy) pada suatu material berdasarkan pengurangan berat awal dan berat akhir.

$$mpy = 534 \frac{W}{DAT}$$

- ◆ Serta efisiensi inhibitor yang menunjukkan prosentase penurunan laju korosi akibat penambahan inhibitor.

$$\%I = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\%$$

Pengujian EIS



Suatu metode untuk menganalisis respon suatu elektroda terkorosi terhadap suatu sinyal potensial AC pada amplitude rendah dari rentang frekuensi yang sangat lebar. EIS digunakan untuk **menentukan parameter kinetika elektrokimia berkaitan dengan unsur-unsur listrik seperti tahanan, R , kapasitansi, C , dan induktansi, L .** Dari hasil pengujian EIS dapat diketahui **mekanisme inhibisi** antar muka logam dengan inhibitor.



Hasil dan Pembahasan

Pengujian Spektrometer

Identifikasi komposisi kimia pada baja API 5L grade B.

JIS G 1253 : 2002.

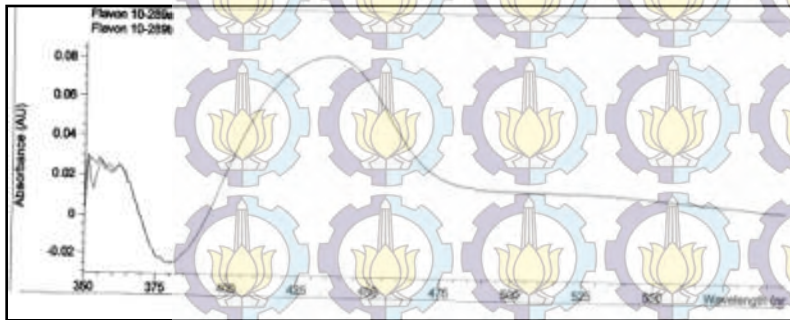
Low carbon steel, kadar karbon kurang dari 0,30%.

Tabel 1. Komposisi Kimia Baja API 5L Grade B

Unsur	Komposisi (%)
C	0,19526
Si	0,18809
Mn	0,37488
P	0,01538
S	0,01252
Cu	0,01259
Ni	0,02316
Cr	0,04622
Mo	0,00913
Al	0,00122
Fe	99,122

Pengujian UV-Vis

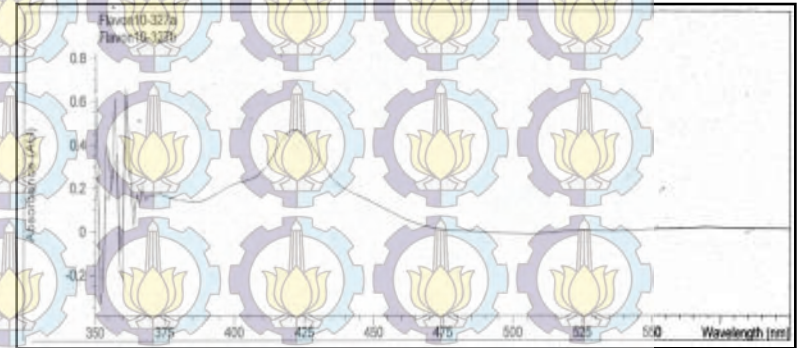
Ampas Anggur



Overlaid Spectra pada Inhibitor Ampas Anggur

Gram Sample	Absorbansi	% Flavonoid
1,0050	0,081981	0,102
1,0247	0,082196	0,100
Rata-rata		0,101

Kumis Kucing



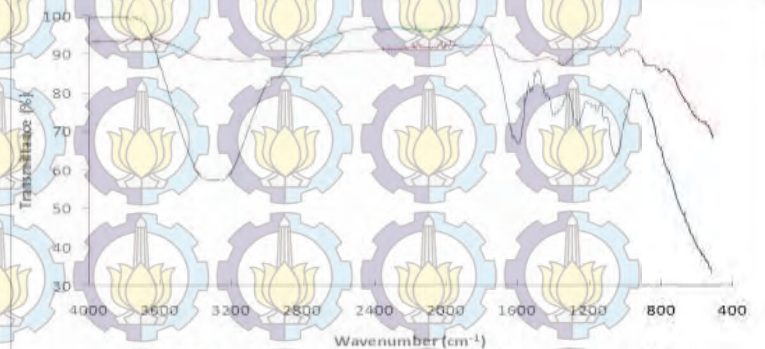
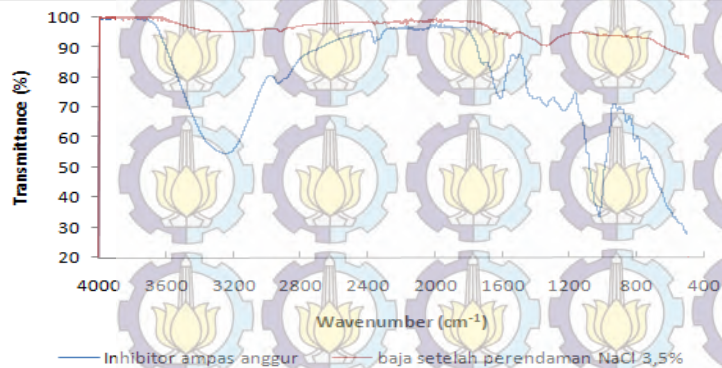
Overlaid Spectra pada Inhibitor Daun Kumis Kucing

Gram Sample	Absorbansi	% Flavonoid
1,0939	0,46675	0,533
1,0907	0,46691	0,535
Rata-rata		0,534

Pengujian FTIR

Ampas anggur

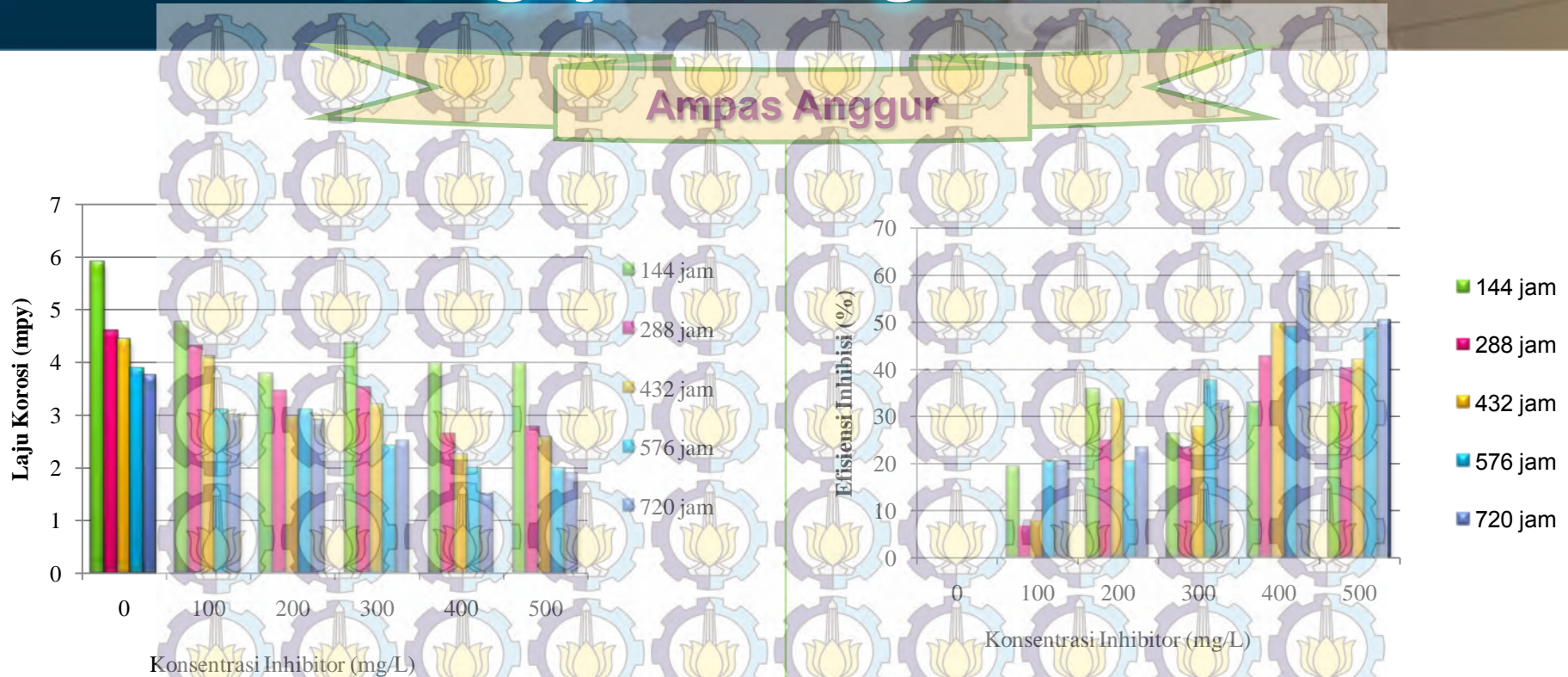
Kumis kucing



No.	Ikatan	Tipe Senyawa	Range Frekuensi (cm ⁻¹)	Inhibitor Ampas Anggur	Baja API 5L
1	O-H	Fenol	3270-3000	3247,07	3215,33
	C=N-OH	Oxima	3300-3130		
2	C=O	Methyl ketone	2940-2840	2933,69	2918,31
	O-CH ₂ -CH ₃	Ethyl ester	2995-2930		2850,66
	CO-NH-CH ₃	Amida	3000-2970		
3	R(OH) ₂ P=O	Fosfor organik	2360-2260	2359,50	
4	H-C=CCOOR	Haloformat	1720-1745	1717,15	
	Ar-S-CO-S-Ar	Diaryl diokarbonat	1720-1715		
	C=C	Naftalen (aromatik)	1620-1580		
5	O-NO ₂	Nitrat	1660-1615	1616,15	1614,24
	Cis-C-C	Lipid	1680-1660		
6	R ₂ NH	Lipid	1650-1520	1517,68	1559,68
7	CH ₃	Alkana	1385-1335	1340,05	1339,56
8	=C-H	Benzena (aromatik)	1250-1230	1234	
9	N-NO ₂	Nitroamin	1030-980	1027,89	
10	O-NO ₂	Nitrat	870-840	862,27	841,03
11	C-Cl	Saturated aliphatic acid chlorides	780-560	776,78	767,26

No.	Ikatan	Tipe Senyawa	Range Frekuensi (cm ⁻¹)	Inhibitor Daun Kumis Kucing	Baja API 5L
1	O-H	Fenol	3270-3000	3265,65	3130,29
2	C=O	Ketone	3550-3200		
2	CH=CH ₂	Vinil	3150-3000		3130,29
3	R ₂ NH	Lipid	1650-1520	1597,54	1538,51
4	C=C	Cincin aromatic	1625-1590		
5	C(CH ₃) ₃	Alkana	1475-1435	1444,85	
5	CH ₃	Alkana	1410-1350	1401,19	
6	CH ₃ -CO	Alkana	1365-1345		1345,23
7	=C-H	Benzena (aromatik)	1270-1250	1262,72	
8	-CH ₂ F	Fluorin organik	1170-1150	1153,56	
9	C-S	Sulfur organik	1295-1115	1115,57	
9	C-S	Sulfur organik	1075-1050	1053,07	
10	C-Se	Selenium organik	950-800	919,26	862,27
11	C-Cl	Asam karboksilat	800-600		795,76

Pengujian Weight Loss



Laju korosi terendah terletak pada penambahan inhibitor sebesar 400 mg/L dengan lama waktu perendaman specimen adalah 720 jam yaitu sebesar 1,4826 mpy

efisiensi tertinggi pada penambahan inhibitor ampas anggur adalah 400 mg/L dengan lama waktu perendaman adalah 720 jam sebesar 60,49%

Pengujian Weight Loss

Ampas Anggur

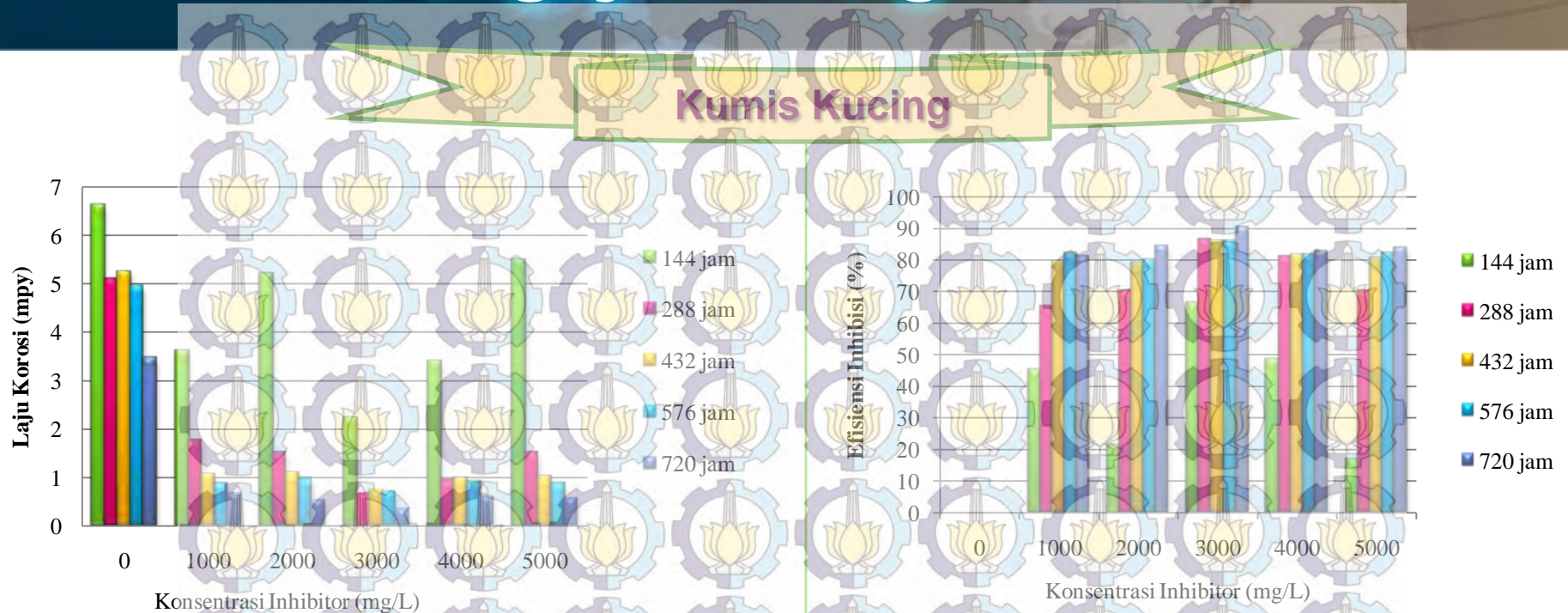
Langmuir adsorption isotherm.

Konsentrasi (mg/L)	Surface Coverage (θ)	K_{ads}	Energi Bebas Adsorpsi (kJ/mol K)
0	0	0	0
100	0,1479	0,001736	-5,79699
200	0,2749	0,001896	-5,57857
300	0,2958	0,0014	-6,32995
400	0,4684	0,002203	-5,28675
500	0,4274	0,001493	-6,1706

Menurut Taleb Ibrahim (2011), nilai energi bebas adsorpsi yang kurang dari -20 kJ/ mol mengindikasikan terjadi adsorpsi fisik pada permukaan logam. Sedangkan apabila nilainya lebih dari -40 kJ/mol, proses adsorpsinya melibatkan transfer atau *sharing* dari molekul inhibitor kepada permukaan logam untuk membentuk ikatan koordinat. Artinya proses adsorpsi yang terjadi berjalan secara kimiawi.

Dapat **disimpulkan bahwa adsorpsi secara fisik** terjadi pada permukaan logam dikarenakan nilai energi bebas adsorpsi rata-rata kurang dari 20 kJ/mol K. Adsorpsi secara fisik ini bersifat *reversible* sehingga dapat dikatakan sebagai adsorpsi yang bersifat lemah. Sedangkan tanda negative pada nilai energi bebas adsorpsi mengindikasikan bahwa reaksi terjadi secara spontan.

Pengujian Weight Loss



disimpulkan bahwa laju korosi terendah adalah saat penambahan inhibitor dengan konsentrasi 3000 mg/L dengan lama waktu perendaman adalah 720 jam dengan laju korosi sebesar 0,3432 mpy

efisiensi tertinggi pada penambahan inhibitor ampas anggur adalah 3000 mg/L dengan lama waktu perendaman adalah 720 jam sebesar 90,08%

Pengujian Weight Loss

Kumis Kucing

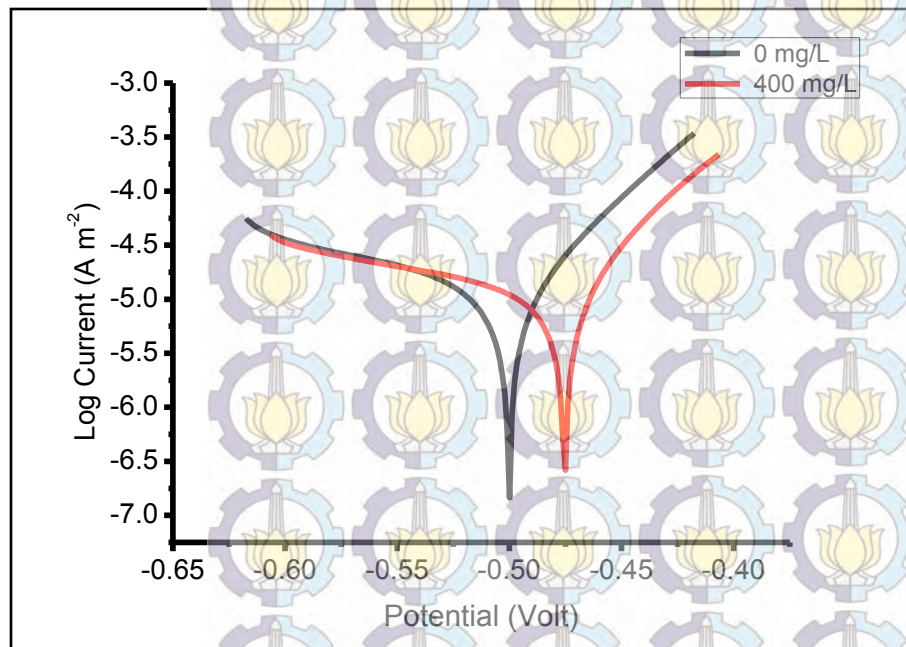
Langmuir adsorption isotherm.

Konsentrasi (mg/L)	Surface Coverage (θ)	K_{ads}	Energi Bebas Adsorpsi (kJ/mol K)
0	0	0	0
1000	0,7060	0,002401	-4,99314
2000	0,6712	0,001021	-7,11287
3000	0,8301	0,001629	-5,95521
4000	0,7510	0,000754	-7,8631
5000	0,6675	0,000402	-9,42446

Disimpulkan bahwa adsorpsi yang terjadi pada permukaan baja API 5L grade B dengan penambahan inhibitor daun kumis kucing adalah **adsorpsi secara fisik**. Hal ini dibuktikan dari nilai energi bebas adsorpsi rata-ratanya kurang dari -20 kJ/mol K. Kemudian reaksi yang terjadi merupakan reaksi spontan dan bersifat reversible

Pengujian Polarisation

Ampas Anggur

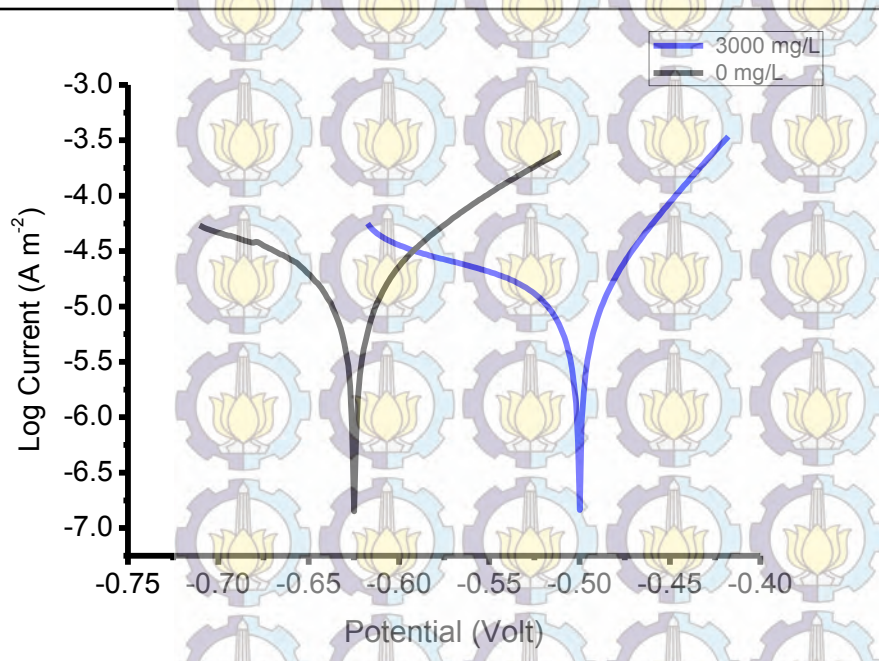


Diketahui nilai E_{cor} pada penambahan inhibitor ampas anggur lebih positif dibandingkan tanpa inhibitor dimana selisihnya sebesar 25,87 mV. Dengan demikian inhibitor ini cenderung mengarah pada polarisasi katodik. Menurut Ying Yan (2008), inhibitor dapat dikategorikan anodik atau katodik jika potensial korosi bergeser lebih dari 85 mV terhadap potensial korosi tanpa inhibitor^[a]. Jadi, dapat disimpulkan bahwa inhibitor ampas anggur termasuk *mixed inhibitor* karena memiliki selisih potensial korosi tidak melebihi 85 mV

Konsentrasi (mg/L)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	B (V)	E_{cor} (mV)	i_{cor} ($\mu A/cm^2$)	CR (mpy)	MR ($g/m^2 d$)
0	264,19	70,271	0,024102	-499,080	21,0976	9,654	5,27
400	-230,67	76,357	0,049561	-473,210	35,640	16,308	8,91

Pengujian Polarisisasi

Kumis Kucing

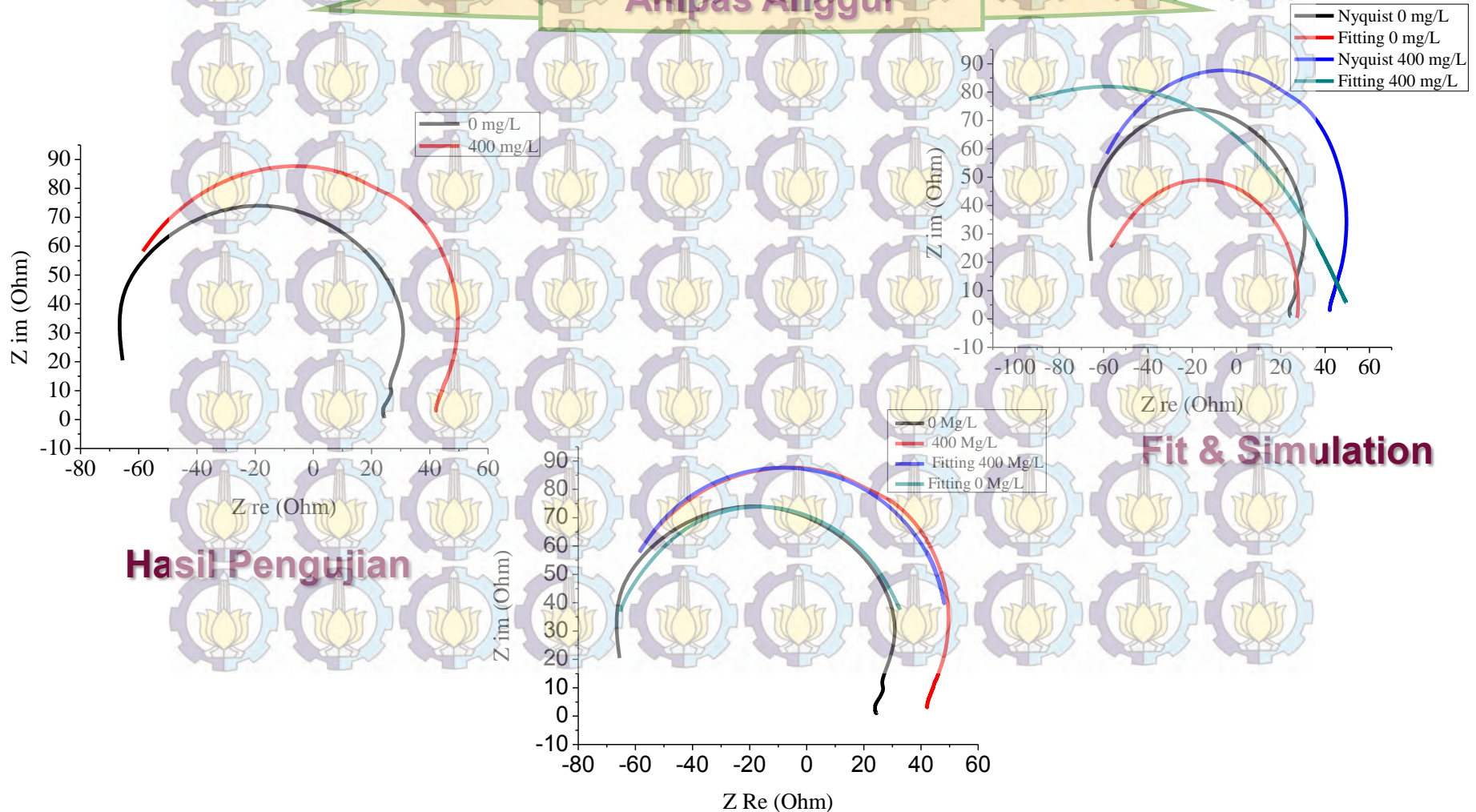


Nilai E_{cor} dari penambahan inhibitor ini jauh lebih negatif daripada tanpa inhibitor, dimana selisihnya sebesar 126,75 mV. Menurut Ying Yan (2008), inhibitor dapat dikategorikan anodik atau katodik jika potensial korosi bergeser lebih dari 85 mV terhadap potensial korosi tanpa inhibitor^[a]. Dari pernyataan sebelumnya disimpulkan bahwa inhibitor ini tergolong anodik atau katodik.

Konsentrasi (mg/L)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	B (V)	E_{cor} (mV)	i_{cor} ($\mu A/cm^2$)	CR (mpy)	MR ($g\ m^{-2}\ d$)
0	264,19	70,271	0,024102	-499,080	21,0976	9,654	5,27
3000	66,297	61,37	0,013838	-625,830	11,170	5,111	2,79

Pengujian EIS

Ampas Anggur



Fit & Simulation

Electrochemical Circle Fit

Pengujian EIS

Ampas Anggur

Parameter	Konsentrasi Penambahan Inhibitor	
	0 mg/L	400 mg/L
$R_s (\Omega)$	-57,547	-56,245
$R_p (\Omega)$	82,71	96,016
$Q (nF)$	6,7327	5,801

Parameter Elektrokimia Electrochemical Circle Fit

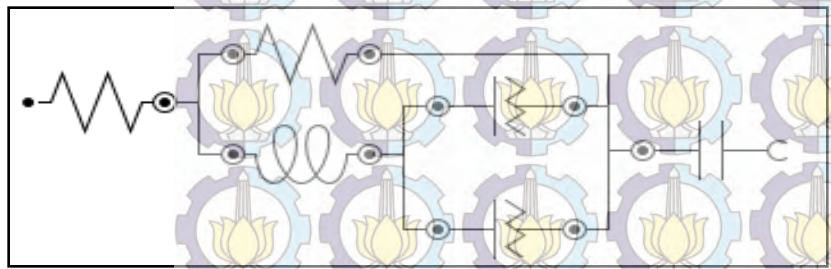
Parameter	Konsentrasi Penambahan Inhibitor	
	0 mg/L	400 mg/L
$R_s (\Omega)$	-58,167	-933,75
$R_p (\Omega)$	85,491	986,85
$L (H)$	$2,03 \times 10^{-6}$	0,00203
$Q (Mho)$	$4,47 \times 10^{-10}$	$3,27 \times 10^{-9}$
$C (F)$	0,009186	$1,1 \times 10^5$

Parameter Elektrokimia Fit & Simulation

Nilai tahanan polarisasi tergantung pada lapisan pasif yang terbentuk di permukaan logam. Berdasarkan pengujian FTIR diketahui senyawa-senyawa organik dari ampas anggur yang terdapat pada permukaan baja API 5L grade B. Senyawa fenol O-H bersifat hidrofilik tersebut berikatan dengan ion negative pada larutan sehingga Fe tidak berikatan dengan ion negative. Sedangkan senyawa CH_3 (tergolong ikatan C-H) yang bersifat hidrofobik berikatan dengan Fe, sehingga ketika ada ion negatif dalam larutan tidak jadi berikatan dengan Fe karena sifatnya tersebut. Untuk senyawa C=O dan C-Cl teradsorbsi ke permukaan sehingga membentuk lapisan proteksi untuk melindungi permukaan logam. Semakin tebal lapisan yang terbentuk, maka nilai tahanan transfer muatan (R_p) juga semakin besar

Pengujian EIS

Ampas Anggur

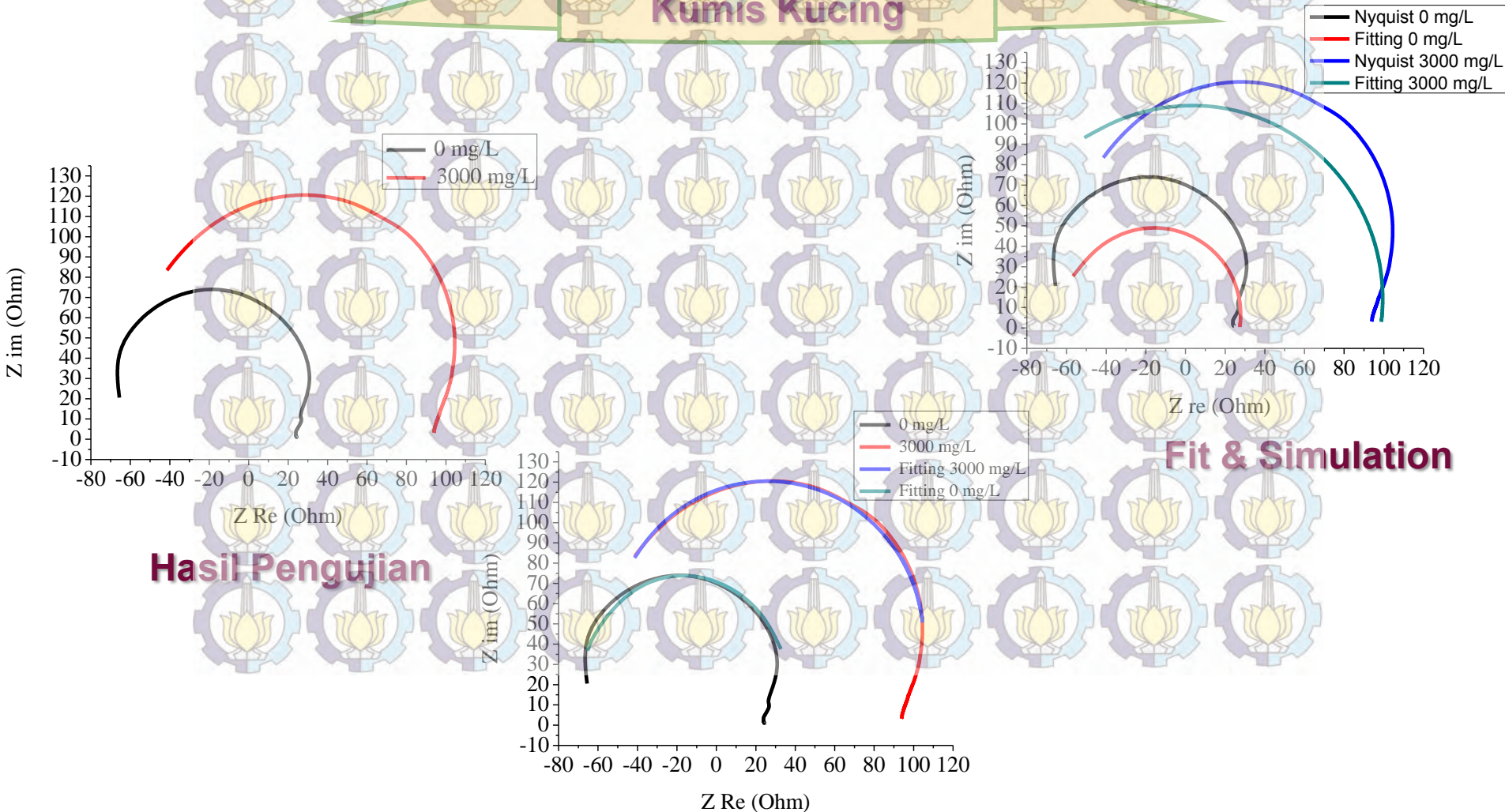


Equivalent Cirkuit

R_p adalah tahanan transfer muatan yang menggambarkan pada saat logam berinteraksi dengan larutan elektrolit dan terjadi pelarutan ion-ion logam. R_p diperoleh dari perbedaan impedansi pada frekuensi rendah dan frekuensi tinggi (diameter semi-lingkar kurva). R_p berkaitan dengan perpindahan elektron, semakin cepat elektron berpindah maka tahanan akan semakin kecil dan laju korosi semakin meningkat. Atau sebaliknya, semakin lambat elektron berpindah maka tahanan akan semakin besar dan laju korosi semakin menurun. Nilai R_p merupakan ukuran transfer elektron pada permukaan logam yang secara proporsional kebalikan dari arus korosi (I_0). Sedangkan Q (constant phase element) berperan sebagai kapasitor dalam rangkaian ini. Permukaan yang tidak rata akan menyebabkan kapasitas double layer muncul sebagai Q .

Pengujian EIS

Kumis Kucing



Fit & Simulation

Electrochemical Circle Fit

Pengujian EIS

Kumis Kucing

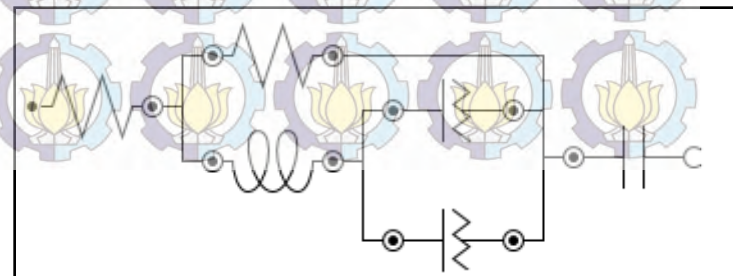
Parameter	Konsentrasi Penambahan Inhibitor	
	0 mg/L	3000 mg/L
$R_s (\Omega)$	-57,547	-40,56
$R_p (\Omega)$	82,71	133,49
$Q (nF)$	6,7327	4,1666

Parameter Elektrokimia Electrochemical Circle Fit

Parameter	Konsentrasi Penambahan Inhibitor	
	0 mg/L	3000 mg/L
$R_s (\Omega)$	-58,167	-82,98
$R_p (\Omega)$	85,491	181,29
$L (H)$	$2,03 \times 10^{-6}$	$1,45 \times 10^{-5}$
$Q (Mho)$	$4,47 \times 10^{-10}$	$2,44 \times 10^{-10}$
$C (F)$	0,009186	$1,1 \times 10^5$

Parameter Elektrokimia Fit & Simulation

Nilai R_p saat penambahan inhibitor jauh lebih besar dibandingkan tanpa inhibitor. Oleh karena tahanan polarisasinya besar, maka laju korosinya akan menurun. Selain itu, pada surface logam juga akan terbentuk lapisan pasif. Berdasarkan pengujian FTIR pada inhibitor daun kumis kucing terhadap logamnya, terdapat senyawa fenolik O-H yang bersifat hidrofilik. Senyawa ini menjadikan Fe tidak berikatan dengan ion-ion negative yang ada dalam larutan, karena senyawa tersebut yang akan berikatan dengan ion negative.



Equivalent Circuit

Kesimpulan dan Saran

Kesimpulan

1. Penambahan inhibitor ampas anggur (*Vitis vinifera*) dapat menurunkan laju korosi baja API 5L grade B dengan efisiensi maksimal sebesar 60,49% pada konsentrasi inhibitor 400 mg/L.
2. Penambahan inhibitor daun kumis kucing (*Orthosiphon stamineus*) dapat menurunkan laju korosi baja API 5L grade B dengan efisiensi maksimal sebesar 90,08% pada konsentrasi inhibitor 3000 mg/L.
3. Mekanisme inhibisi dari inhibitor ampas anggur (*Vitis vinifera*) dan daun kumis kucing (*Orthosiphon stamineus*) adalah transfer muatan dengan tipe proteksi *physical adsorbtion* menurut teori Langmuir *adsorbtion isotherm*.

Saran

1. Perlu adanya variasi temperatur dan agitasi pada pengujian selanjutnya untuk melihat kinerja inhibitor pada aplikasi yang sebenarnya.
2. Diperlukan karakterisasi lebih lanjut untuk melihat produk korosi yang terbentuk pada permukaan logam yang telah diberi inhibitor maupun yang tidak diberi inhibitor.

